

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/001525

International filing date: 16 February 2005 (16.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE

Number: 10 2004 007 708.8

Filing date: 16 February 2004 (16.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 02 May 2005 (02.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 10 2004 007 708.8

Anmeldetag: 16. Februar 2004

Anmelder/Inhaber: Dynamit Nobel GmbH Explosivstoff- und Systemtechnik, 53840 Troisdorf/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Aufarbeitung von flüssigen Stoffen

IPC: B 01 D, B 01 J, C 06 B

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 18. Februar 2005
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Werner".

Werner



- 1 -

Verfahren zur Aufarbeitung von flüssigen Stoffen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufarbeitung von flüssigen Stoffen.

In vielen chemischen Verfahren werden flüssige Stoffe mit anderen flüssigen Stoffen gewaschen. Das erhaltene flüssig/flüssig-Gemisch wird dann wieder in die einzelnen Flüssig-Phasen getrennt. Insbesondere bei der Herstellung von flüssigen Nitratestern wie Nitroglycerin sind bei der Aufarbeitung der Rohprodukte mehrere Wäschungen und Phasentrennungen erforderlich. Dies wird am Beispiel der Nitroglycerin-Herstellung näher beschrieben:

Nach der Umsetzung von Nitriersäure mit Glycerin wird ein Gemisch aus einer Säurephase und Rohnitroglycerin erhalten, das sich in zwei Phasen trennt. Diese Trennung dauert in den dem Stand der Technik entsprechenden konventionellen Anlagen mehrere Minuten bis ca. 40 Minuten. Nach Ablassen der Säurephase wird die noch saure Rohnitroglycerin-Phase 5 bis 6 mal mit einer wässrigen und/oder wässrig alkalischen Lösung (z.B. Natriumcarbonat-Lösung) unter Rühren gewaschen, bis das erhaltene Nitroglycerin säure- und basefrei ist. Diese Phasentrennungen dauern jeweils wieder mehrere Minuten bis ca. 40 Minuten. Nachteilig bei dieser Vorgehensweise sind die langen Phasentrennzeiten und insbesondere die großen Mengen an wässriger Phase, die es aufwändig zu entsorgen gilt. So entstehen je nach Reinheitsanforderung z.B. pro Gewichtsteil Nitroglycerin bis zu 16 Gewichtsteile wässriger Abfall. Ähnliche Probleme gibt es allgemein bei der Aufarbeitung und Reinigung von flüssigen Stoffen.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, die Nachteile des Standes der Technik zu überwinden und insbesondere ein Verfahren zur Aufarbeitung von flüssigen Stoffen bereitzustellen, bei dem flüssige Stoffe mit einem oder mehreren andern flüssigen Stoffen gewaschen werden und wobei sich die gebildeten flüssigen Phasen schnell trennen lassen und nur geringe Abfallmengen anfallen.

Dynamit Nobel GmbH
Explosivstoff- und Systemtechnik

16.02.2004 - Dr. St
OZ 04011 DE

- 2 -

- Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Aufarbeitung von flüssigen Stoffen, bei dem die Aufarbeitung in einem oder mehreren Mikroreaktoren und/oder Mikromischern durchgeführt wird, wobei der aufzuarbeitende flüssige Stoff in einem Mikroreaktor bzw. Mikromischer kontinuierlich mit einer Waschflüssigkeit gemischt wird.
- 5

Mikroreaktoren und Mikromischer sind stark miniaturisierte Rohr-Reaktoren mit Kanaldimensionen im sub-Millimeterbereich bzw. Volumina im sub-Milliliterbereich und als solche bekannt. Beschreibungen finden sich z.B. in:

- V.Hessel und H.Löwe, "Mikroverfahrenstechnik: Komponenten, Anlagenkonzeption, Anwenderakzeptanz", Chem.Ing.Techn. 74, 2002, Seiten 17-30, 185-207 und 381-400.
- 10

J.R.Burns, C.Ramshaw, C., "A Microreactor for the Nitration of Benzene and Toluene", in: Proceed. 4th Int. Conference on Microreaction Technology (IMRET 4), 2000, Atlanta, USA.

- S.Löbbecke et al., "The Potential of Microreactors for the Synthesis of Energetic Materials", 31st Int. Annu. Conf. ICT; Energetic Materials – Analysis, Diagnostics and Testing, 33, 27 – 30 June 2000, Karlsruhe, Germany.
- 15

- Überraschend wurde gefunden, dass das den Mikroreaktor und/oder den Mikromischer verlassende Gemisch aus flüssigem (Wert-)Stoff und Waschflüssigkeit bereits in seine Phasen getrennt vorliegt und der Waschvorgang wesentlich effektiver ist als bei einem herkömmlichen Waschvorgang. So kann die Anzahl der Waschvorgänge deutlich reduziert werden. Die Waschzeiten und der Verbrauch an Waschflüssigkeit werden bis zu 75% reduziert. Im Vergleich zum Stand der Technik wird eine deutlich beschleunigte Phasentrennung bei nicht mischbaren Flüssigkeiten erzielt.
- 20
- 25

Bevorzugt fließt das den Mikroreaktor und/oder Mikromischer verlassende Gemisch aus flüssigem (Wert-)Stoff und Waschflüssigkeit in ein Gefäß mit einem

K:\anmelde\OZ04011.doc

- 3 -

oberen und einem unteren Ablauf, so dass sich die bereits getrennten flüssigen Phasen abnehmen lassen. In den Fällen, in denen eine dritte Phase entsteht, kann diese über einen oder mehrere zusätzliche mittlere Gefäßabläufe abgezogen werden.

- 5 Der Wasch- und Trennungsvorgang kann durch Hintereinanderschalten mehrerer Mikroreaktoren und/oder Mikromischer beliebig wiederholt bzw. durch Zugabe von jeweils anderen Waschflüssigkeiten variiert werden.

- Der bevorzugte untere Kanaldurchmesser des Mikroreaktors und/oder Mikromischers liegt bei 50 µm, besonders bevorzugt bei 100 µm, ganz besonders bevorzugt 500 µm. Der bevorzugte obere Kanaldurchmesser des Mikroreaktors und/oder Mikromischers liegt bei 3000 µm, besonders bevorzugt bei 1000 µm.
- 10

Bei der Aufarbeitung im Mikroreaktor und/oder Mikromischer wird bevorzugt mit einer laminaren Strömung der Flüssigkeiten gearbeitet. Besonders bevorzugt liegt die Reynoldszahl unter 1000.

- 15 Bei dem Verfahren werden Mikroreaktoren und/oder Mikromischer verwendet, die idealerweise mikrostrukturierte passive Mischstrukturen enthalten.

Bevorzugt werden Mikroreaktoren und/oder Mikromischer mit Glas oder Silizium als Werkstoff verwendet. Darüber hinaus sind auch Reaktoren, bzw. Mischer mit Werkstoffen aus Metall, Keramik oder Emaille einsetzbar.

- 20 Bevorzugt werden als flüssige Stoffe Nitratester aufgearbeitet. Ganz besonders bevorzugt ist die Aufarbeitung von Nitroglycerin.

Der Gegenstand der Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert:

- 4 -

Beispiel 1: Aufarbeitung von Rohnitroglycerin in drei Mikromischern

Die Aufarbeitung von Rohnitroglycerin wurde in drei aus dem Werkstoff Silizium bestehenden, in Serie geschalteten Mikromischern durchgeführt. Diese Mischer arbeiten nach dem *split and recombine* Prinzip. Hierbei werden 6 Flüssigkeitsströme aufgespalten und nach Durchlaufen unterschiedlicher Wegstrecken wieder zusammengeführt. Die mehrfache Wiederholung dieser Strömungsführung in neun parallelen Mikrokanälen führt zu einer effektiven Vermischung der Flüssigkeitsströme. Die Mikrokanalstrukturen der Mikromischer liegen bei ca. 200 bis 300 µm Durchmesser. Die Länge der parallelen 10 Mikrokanalstrukturen variiert zwischen 15 und 20 mm. Die Mikromischer wurden so in Serie geschaltet, dass die aus einem Mikromischer austretende Mischung auf die zwei Fluideingänge des nächsten Mikromischers mittels T- oder Y-Kapillaren aufgeteilt wurde.

Zur Durchführung der Aufarbeitung von Rohnitroglycerin, welches aus einem 15 kontinuierlich oder einem chargenweise arbeitendem Herstellprozess erhalten werden kann, wurde dieses mit Gasdruck (z.B. Stickstoff) aus einer Vorlage in einen der beiden Eduktkanäle des 1. Mikromischers gefördert. In den 2. Eduktkanal wurde Waschwasser gefördert. Das Massenstromverhältnis von Rohnitroglycerin zu Wasser lag bei etwa 1 : 1,5. Das aus dem letzten 20 Mikromischer austretende und in das Sammelgefäß gelangende Gemisch war bereits unmittelbar bei Austritt aus dem Mikromischer in seine Phasen getrennt, so dass dem Sammelgefäß über den unteren Ablauf ständig Nitroglycerin entnommen werden konnte. Dieses einmal gewaschene Rohglycerin wurde mittels Gasdruck erneut in eine serienvorschaltete Anordnung aus drei 25 Mikromischern gefördert und dort mit verdünnter (5 Gew.-%-iger) Sodalösung im Massenstromverhältnis von Rohnitroglycerin zu Sodalösung von ebenfalls 1 : 1,5 gewaschen. Erneut erfolgte eine Phasentrennung unmittelbar nach Austritt aus dem letzten Mikromischer. In einem letzten Waschschnitt wurde die Nitroglycerin-Phase nochmals mit Wasser wie im ersten Waschschnitt gewaschen.

- 5 -

Nach den Waschstufen wurde der Produktstrom in ein Sammelgefäß geleitet, das oben einen Abfluss für die wässrigen Waschphasen und unten den für die gewaschene Nitroglycerinphase enthielt.

- Aufgrund der bei Austritt aus dem letzten Mikromischer unmittelbar vorliegenden Phasentrennung entspricht die Summe der Verweilzeiten in den Mikromischern der Gesamt-Waschzeit. Der Wascherfolg wurde in bekannter Weise durch die Bestimmung der Beständigkeitsszeit der Nitroglycerinphase im Abel-Test sowie durch Reinheitsanalysen (Flüssigchromatographie) ermittelt. Als Vergleich dient ein konventionell makroskopisch durchgeführter Waschprozess, in dem hintereinander 5 Waschstufen (Wasser, Wasser, Soda, Wasser, Wasser) mit jeweils einem Rohnitroglycerin/Waschphase-Verhältnis von 1 : 3 (Massenverhältnis) durchgeführt wurde. Die Tabelle 1 fasst die Ergebnisse zusammen. Zum Vergleich ist in Tabelle 1 in der Zeile "konventionell makroskopisch" die Aufarbeitung gemäß dem Stand der Technik angegeben. Ein Vergleich der Versuchsergebnisse zeigt, dass durch den Einsatz der Mikromischer
- die Absolutmenge an Waschlösung um bis zu 75 % reduziert werden kann,
 - die Anzahl der Waschschrifte reduziert werden kann,
 - die Netto-Waschzeit drastisch reduziert werden kann,
 - stabiles Nitroglycerin hoher Reinheit (vgl. Tabelle 2) erhalten wird.

Dynamit Nobel GmbH
Explosivstoff- und Systemtechnik

16.02.2004 - Dr. St
OZ 04011 DE

- 6 -

Tabelle 1:

Wäscherart	Anzahl der Waschstufen	Massenstrom (Waschlösung/Nitroglycerin) / (g/min) / (g/min)	Reihenfolge der Waschmedien	Verweilzeit je Wäsche / s	NGL-Stabilität nach Wäsche in Mikromischern (Methode nach Abel) / min
Konventionell makroskopisch	5	3:1	W/W/S/W/W	300	10
Einsatz von Mikromischern	3	1,5:1	W/S/W	3	11

W: reines Wasser ; S: 5 %ige wässrige Soda-Lösung; NGL: Nitroglycerin

Tabelle 2: Reinheitsanalysen von Nitroglycerin nach Mikromischer-Wäschen:

	NO ₂ ⁻ / ppm	NO ₃ ⁻ / ppm	SO ₄ ²⁻ / ppm	Cl ⁻ / ppm	Na ⁺ / ppm
NGL nach Mikromischer-Wäsche	0,21	0,34	0,24	0,11	0,57

5 Beispiel 2: Aufarbeitung von Rohnitroglycerin mit neun Mikromischern

- Die Verfahrensweise entspricht der aus Beispiel 1, jedoch durchlief das Rohnitroglycerin das System aus drei hintereinander geschalteten Mikromischern neunmal hintereinander. Die ersten drei Wäschen wurde jeweils mit Wasser, die zweiten drei Wäschen jeweils mit verdünnter (5 Gew.-%iger) Sodalösung und abschließend die dritten drei Wäschen erneut mit Wasser gewaschen. Das Massenstrom-Verhältnis von Nitroglycerin zu Waschlösung betrug 2 : 1. Die

**Dynamit Nobel GmbH
Explosivstoff- und Systemtechnik**

16.02.2004 - Dr. St
OZ 04011 DE

- 7 -

Tabelle 3 fasst die Ergebnisse zusammen. Es ist ersichtlich, dass eine sehr hohe Nitroglycerin-Stabilität erzielt wurde.

Zum Vergleich ist in Tabelle 3 in der Zeile "konventionell makroskopisch" die Aufarbeitung gemäß dem Stand der Technik angegeben.

5 Tabelle 3:

Wäscherart	Anzahl der Waschstufen	Massestrom (Waschlösung/Nitroglycerin) / (g/min) / (g/min)	Reihenfolge der Waschmedien	Verweilzeit je Wäsche / s	NGL-Stabilität nach Wäsche in Mikromischern (Methode nach Abel) / min
konventionell makroskopisch	5	3:1	W/W/S/W/W	300	10
Einsatz von Mikromischern	9	2:1	WWW/SSS/WWW	3	17

W: reines Wasser ; S: 5 %ige wässrige Soda-Lösung; NGL: Nitroglycerin

Die in den Beispielen 1 bis 2 erzielten Ergebnisse wurden unter den gleichen Prozessbedingungen auch mit anderen Mikromischern, die passive Mischstrukturen auf der Basis von "split-and-recombine"- oder Multilaminations-

10 Mischprinzipien enthalten, erzielt.

- 8 -

Patentansprüche

1. Verfahren zur Aufarbeitung von flüssigen Stoffen, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufarbeitung in einem oder mehreren Mikroreaktoren und/oder Mikromischern durchgeführt wird, wobei der aufzuarbeitende flüssige Stoff in den Mikroreaktoren und/oder Mikromischern kontinuierlich mit einer Waschflüssigkeit gemischt wird.
5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das den Mikroreaktor und/oder Mikromischer verlassende Gemisch aus flüssigem (Wert-)Stoff und Waschflüssigkeit in ein Gefäß mit einem oberen und einem unteren Ablauf fließt, so dass sich die bereits getrennten flüssigen Phasen abnehmen lassen.
10
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Gefäß neben einem oberen und einem unteren Ablauf noch ein oder mehrere zusätzliche Abläufe aufweist, über die sich weitere flüssige Phasen abnehmen lassen.
- 15 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Wasch- und Trennungsvorgang durch Hintereinanderschalten mehrerer Mikroreaktoren und/oder Mikromischer wiederholt, bzw. durch Zugabe von jeweils anderen Waschflüssigkeiten variiert wird.
- 20 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Kanaldurchmesser des Mikroreaktors und/oder Mikromischers mindestens 50 µm beträgt.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Kanaldurchmesser des Mikroreaktors und/oder Mikromischers mindestens 100 µm beträgt.

Dynamit Nobel GmbH
Explosivstoff- und Systemtechnik

16.02.2004 - Dr. St
OZ 04011 DE

- 9 -

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Kanaldurchmesser des Mikroreaktors und/oder Mikromischers maximal 3000 µm beträgt.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Kanaldurchmesser des Mikroreaktors und/oder Mikromischer maximal 1000 µm beträgt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Strömung der Flüssigkeiten im Mikroreaktor und/oder Mikromischer laminar ist.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Strömung der Flüssigkeiten im Mikroreaktor und /oder Mikromischer eine Reynoldszahl von < 1000 aufweist.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Mikroreaktor und/oder Mikromischer mikrostrukturierte passive Mischstrukturen enthält.
12. Verfahren nach dem Anspruch 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Mikroreaktor und/oder Mikromischer als Werkstoff Glas oder Silizium enthält.
13. Verfahren nach dem Anspruch 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Mikroreaktor und/oder Mikromischer als Werkstoff Metall, Keramik oder Emaille enthält.
14. Verfahren nach dem Anspruch 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass als flüssiger Stoff ein Nitratester aufgearbeitet wird.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass als Nitratester Nitroglycerin aufgearbeitet wird.

**Dynamit Nobel GmbH
Explosivstoff- und Systemtechnik**

16.02.2004 - Dr. St
OZ 04011 DE

- 10 -

Zusammenfassung

Beschrieben wird ein Verfahren zur Aufarbeitung von flüssigen Stoffen, bei dem die Aufarbeitung in einem oder mehreren Mikroreaktoren und/oder Mikromischern durchgeführt wird, wobei der aufzuarbeitende flüssige Stoff in den Mikroreaktoren und/oder Mikromischern kontinuierlich mit einer Waschflüssigkeit gemischt wird.

5